



TITLE:

# 木材のDimensional Stabilityに関する研究：第7報 ホルムアルデヒド処理における反応温度および時間の影響：塩化亜鉛触媒

AUTHOR(S):

荒木, 幹夫; 後藤, 良造; 後藤, 輝男; 梶田, 茂

---

CITATION:

荒木, 幹夫 ...[et al]. 木材のDimensional Stabilityに関する研究：第7報 ホルムアルデヒド処理における反応温度および時間の影響：塩化亜鉛触媒. 木材研究：京都大学木材研究所報告 1959, 22: 24-29

ISSUE DATE:

1959-10

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52867>

RIGHT:

# 木材の Dimensional Stability に関する研究

## 第7報 ホルムアルデヒド処理における反応温度および時間の影響

### —塩化亜鉛触媒—

木材化学第3研究室 荒木幹夫・後藤良造

木材物理第1研究室 後藤輝男・梶田 茂

(昭和34年6月2日受理)

Mikio ARAKI, Teruo GOTO, Ryoza GOTO and Sigeru KADITA: Studies on the dimensional Stabilization of Woods. VII. Effects of Reaction Temperature and Period to the Formaldehyde Treatment of Woods under Zinc chloride Catalyst.

## 1 緒 言

前報で木材のホルムアルデヒド処理において塩化水素、塩化亜鉛などが有効な触媒であることを報告し、第5報では塩化水素触媒を用いてホルムアルデヒド処理を行った場合の、反応条件と得られた処理材の吸湿性、ならびに D.S. (Dimensional Stability) との関係について報告した。本報では塩化亜鉛触媒を用いた場合、ホルムアルデヒド反応処理の条件と、得られた処理材の吸湿性ならびに D.S. との関係について実験した結果を報告する。

## 2 実験結果とその考察

試料は前報<sup>1)</sup>と同様、断面、5.0×1.0cm 繊維方向 0.5cm のクロスセクションで、ヒノキ、およびカバの二樹種を用いた。

木材試料の触媒処理は、第4報<sup>2)</sup>でのべたと同様の方法により処理した。すなわち2%の塩化亜鉛水溶液中に気乾状態の試料を14日間浸漬（液温 15°C）して触媒溶液を吸収させて後、十分に風乾し、さらに 15°C, 65%R.H. に保持したデシケーター中に40日間入れて調湿した。

なお第4報では処理触媒溶液の濃度を1%～8%にまで変化させているが、本報では、高濃度の塩化亜鉛水溶液は木材中のセルロースを加水分触するおそれがあるのでとくに塩化亜鉛水溶液の濃度を2%とした。

このようにして触媒溶液で前処理した試料を前報<sup>1)</sup>にのべたと同じ装置、および方法でホルムアルデヒド反応処理を行った。

### 2.1 反応温度の影響

前述の方法で触媒溶液で前処理し、65% R.H. に保持したデシケーター中で調湿した試料を反応装置中に入れ、反応時間を10時間にして、反応温度 65°～115° をに変化させながら処理した。

Table 1. Effect of the reaction temperature (reaction period 10 hrs.) on the antismelling efficiency (A.E.) in the tangential (T) and radial (R) direction, anisotropy ( $\beta t/\beta r$ ) and hygroscopicity of woods treated with formaldehyde under zinc chloride catalyst.

	Reac- tion Temp. (°C)	Hinoki (Japanese Cypress)							Birch						
		sp. gr. in oven dry	Moisture absorption*1)						sp.gr. in oven dry	Moisture absorption*1)					
			T- Direction		R- Direction		βt/βr	Mois- ture con- tent (%)		T- Direction		R- Direction		βt/βr	Mois- ture con- tent (%)
			Swell- ing (%)	A.E. (%)	Swell- ing (%)	A.E. (%)				Swell- ing (%)	A.E. (%)	Swell- ing (%)	A.E. (%)		
Formaldehyde treated wood	65	0.52	5.01	21.5	2.35	14.0	2.13	17.6	0.73	6.26	20.5	6.35	13.5	0.98	32.2
	75	0.51	4.67	27.0	2.10	23.0	2.22	17.3	0.75	5.74	27.5	6.07	21.5	0.95	21.4
	85	0.50	3.77	41.0	1.82	33.0	2.07	16.8	0.75	5.00	36.5	5.30	31.5	0.94	20.5
	95	—	—	—	—	—	—	—	0.76	4.26	46.0	4.51	41.5	0.94	19.4
	105	0.50	2.67	58.0	1.27	53.5	2.10	16.0	0.77	3.88	51.0	3.79	51.0	1.02	17.8
	115	0.50	2.06	67.5	1.18	59.0	1.75	15.5	0.78	3.61	54.0	3.50	55.0	1.03	16.9
Untreated wood		0.43	6.39	—	2.37	—	2.15	21.3	0.69	7.89	—	7.73	—	1.02	25.8

\*<sup>1)</sup> From oven drying at 105°±2°C for about 100 hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

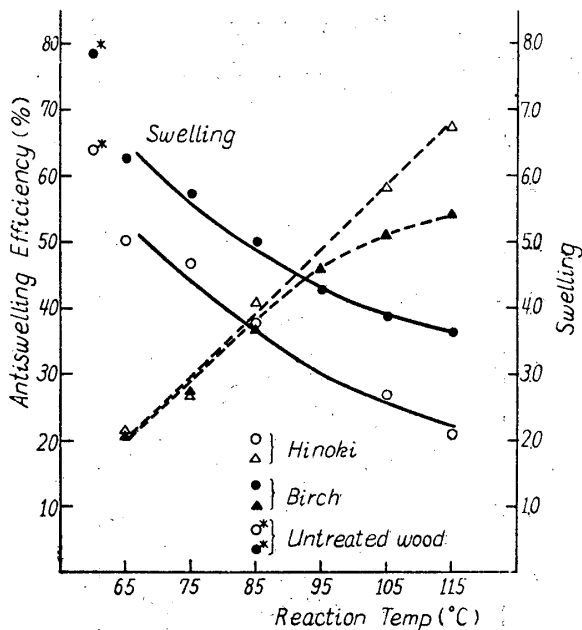


Fig. 1 Influence of reaction temperature (reaction period 10 hrs.) on the improvement of swelling\* and antismelling efficiency in the tangential direction of treated specimens.

\* From oven drying at 150±2°C for about 100 hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

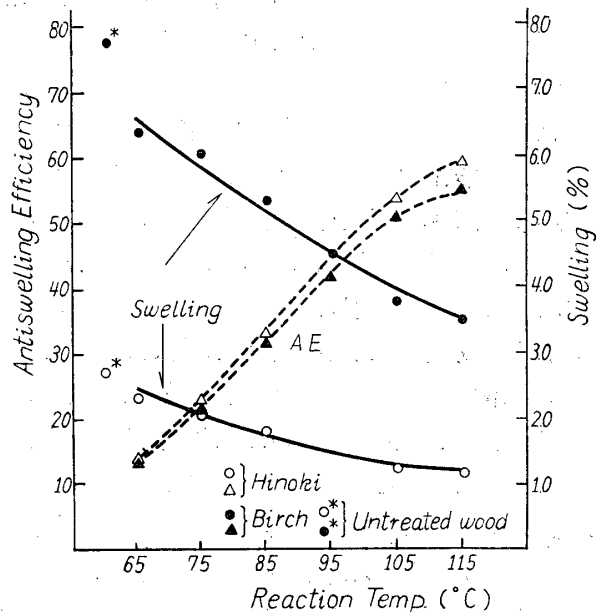


Fig. 2. Influence of reaction temperature (reaction period 10 hrs.) on the improvement of swelling\* and antismelling efficiency in the radial direction of treated specimens.

\* See the footnote of Fig. 1.

各反応温度で処理したそれぞれの試料を減圧乾燥し、ついで飽水状態にした後、さらに105°Cで約100時間加熱して、材中に浸透している遊離のホルムアルデヒドポリマーを除いた。このようにして得られた試料について吸湿性ならびに D.S. の測定を行つた。

**2.1.1 A.E. (Antiswelling Efficiency) について** 前述の 105°C, 100時間加熱乾燥の状態から10日間飽湿空气中(温度 20°C) に放置して膨潤させた状態までの膨潤率, およびそれから算出した A.E. の値を表1, および図1, および2で示した。

すなわち, 反応温度 65°C では A.E. の値は非常に低く, D.S. の改良はわずかであることは前報の塩化水素触媒の場合と同様である。反応温度の上昇とともに A.E. の値は増大し, 反応温度 115° で A.E. の値はヒノキで59% (R-方向) ~67.5% (T-方向), カバの場合で55% (R-方向) ~54% (T-方向) の値が得られた。そして反応温度と A.E. あるいわ膨潤率との関係は, ほぼ直線関係にあり, 反応温度をさらに高めると A.E. の値はさらに増加する傾向にある。この点がさきに述べた, 塩化水素を触媒とした場合, 反応温度 105°~115°C において A.E. はほぼ一定の値を示し, さらに反応温度を高めても A.E. の値の増加がみとめられない傾向にあるのと異なる点である。

**2.1.2 比重の増加および異方性の改良について** 比重の増加は表1で示したように未処理材のそれに比してヒノキで約20%, カバで約5.8%増加しているが, 反応温度による増加はさしてみとめられない。この比重の未処理に対する増加率は塩化水素触媒に比してかなり大であるのは, ホルムアルデヒド処理に起因するのではなく, 塩化亜鉛触媒による前処理によるものであると考えられる。

つぎに異方性の改良は, 塩化水素触媒を使用した時と同様に, ヒノキの場合, 反応温度が高くなるにしたがい, わずかながら改良されるが, カバの場合, 異方性の改良はさして明確ではない。

**2.1.3 吸湿水分量の減少** 各反応温度で処理した試料の吸湿量を表1に, 反応温度と処理試料の吸湿水分量の関係を図3で示した。これらよりわかることは反応温度の上昇にしたがい, 実験した反応温度の範囲内では, 吸湿水分量は反応温度の上昇とともに直線的に減少し, 塩化水素触媒の場合のように反応温度の上昇とともに吸湿水分量の急激な減少を示さない。

**2.2 反応時間の影響** 前項で述べたと同様な操作で前処理した試料を, 反応装置中に入れ, 反応温度を 95°C として, 反応時間をそれぞれ1時間から20時間まで変化させてホルムアルデヒド処理を行つた。この場合の試料はカバのみを用いた。このようにして得られた各反応処理試料について, 反応時間と前項でのべた物理的性質との関係をもとめてみ

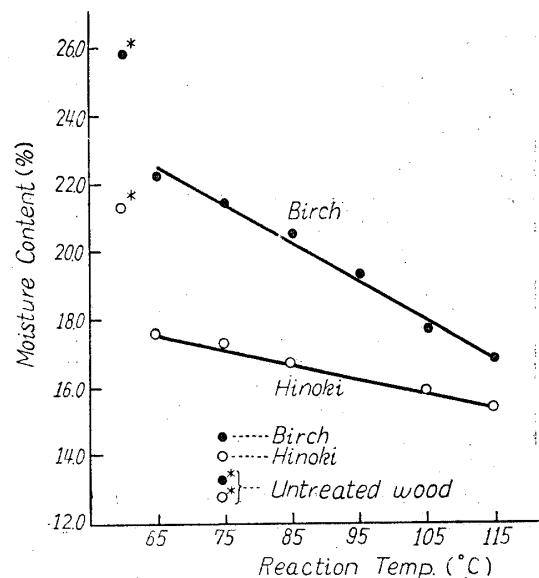


Fig. 3. Influence of reaction temperature (reaction period 10 hrs.) on the moisture absorption\* of treated specimens.

\* Moisture adsorption in desiccator saturated with moisture for ten days at 20°C.

Table 2. Effect of the reaction period (reaction temp. 95°C) on the antismelling efficiency in the tangential (T) and radial (R) direction, anisotropy ( $\beta_t/\beta_r$ ) and hygroscopicity of wood (Birch) treated with formaldehyde under zinc chloride catalyst.

	Reaction Time (hr)	sp. gr. in Oven dry	Birch					
			Moisture absorption* <sup>1)</sup>				$\beta_t/\beta_r$	moisture content (%)
			T-Direction		R-Direction			
			Smelling (%)	A. E. (%)	Swelling (%)	A. E. (%)		
Formaldehyde treated wood	2	0.77	7.27	6.6	6.83	12.5	1.06	25.7
	5	0.76	7.35	6.0	6.58	16.0	1.12	25.1
	10	0.76	4.26	46.0	4.51	41.5	0.95	19.4
	20	0.77	3.90	50.5	3.81	50.5	1.02	19.0
Untreated wood		0.69	7.89	—	7.73	—	1.02	25.8

\* See the footnote of the Table 1.

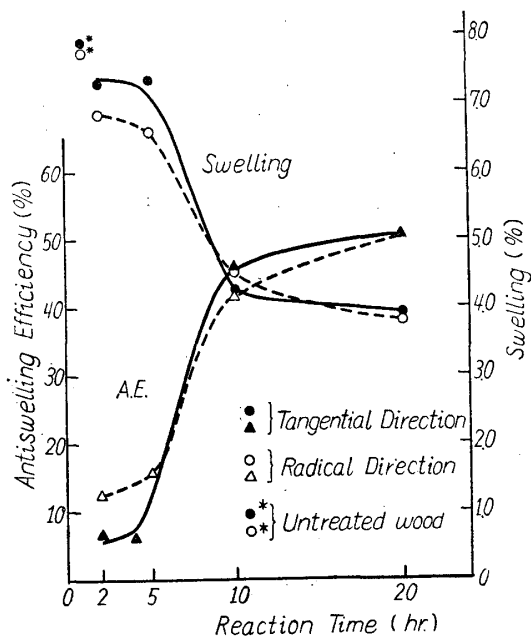


Fig. 4. Influence of reaction period (reaction temp. 95°C) on the improvement of swelling\* and antismelling efficiency in the tangential and radial directions of treated specimens (Birch).

\* From oven drying at 105°±2°C for about 100 hrs. to moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 10 days.

た。なお、物理的性質の測定は前報にのべたと同じ方法で行った。

2.2.1 A.E. について A.E. の測定は 2.1.1 でのべたと同様な方法で行った。得られた A.E. の値を表 1, 反応時間と A.E. および膨潤率との関係を図 4 でそれぞれ示した。

それらより反応温度 5 時間以下では、さして A.E. の値は大でなく従つて D.S. の改良は小であるが、A.E. の値は反応時間 10 時間でほぼ最高に達し、反応時間を 20 時間に延長しても A.E. の増加は、わずかである。

2.2.2 比重の増加および異方性の改良について 比重の増加、および異方性の改良について得られた結果を表 2 に示したが、未処理材の比重に対して、触媒処理した時におこると考えられる比重の増加はみとめられるが、反応時間を長くしてもそれ以上の比重の増加はみとめられない。異方性の改良も未処理材の  $\beta_t/\beta_r$  1.02 に対して、反応処理したもののそれは 0.95~1.12 で、異方性の改良も明確にみとめられない。

2.2.3 吸湿水分量の減少について 反応時間と処理試料の吸湿水分量の関係を表 2 で示した。反応時間が長くなるにしたがつて吸湿水分量

は減少していく。しかしながら塩化亜鉛触媒の場合は塩化水素触媒の場合に比してかなり高く前者の場合、反応時間20時間で吸湿水分量は19.0%，後者の場合反応時間17時間で14%である。

### 3 総 括

塩化亜鉛を触媒とする木材のホルムアルデヒド処理において、処理温度、時間によつて処理木材の吸湿性ならびに D.S. がどのように変化するかを知るために、ヒノキ、カバ材について実験を行つた。その結果

1) 反応温度 65°~115°C の間で、反応温度の上昇とともに、吸湿性は直線的に減少し、A.E. は直線的に増加する。

本実験での最高反応温度 115°C においてもなお吸湿性は減少、A.E. は増加の傾向にある。しかしながら反応温度 115°C 反応時間10時間の条件で塩化亜鉛を触媒とするホルムアルデヒド処理によつて得られた材の D.S. を、同条件の塩化水素のそれと比較すればヒノキ、カバとも、それぞれ10%程度小である。

2) 反応温度を 90°C とし、反応時間を 2~20時間にまで変化させた場合、反応時間20時間以上ではほぼ一定の A.E. が得られた。しかしさきにのべたと同様、塩化水素を触媒とする場合より得られる A.E. の値は10%程度低い。

以上より塩化亜鉛を触媒とするホルムアルデヒド処理では、前報でのべた塩化水素触媒の場合より高温で、長時間反応を必要とする事は明らかである。

また塩化水素、塩化亜鉛両触媒を処理材の A.E. を尺度として比較すると前者の方が優れているが、しかし材の機械的性質なども考慮に入れてその優劣を論じなければならない、なほこの点に関しては現在実験中である。

終りに本研究は文部省科学研究費に負うところが大きい。附記して感謝の意を表する。

### Résumé

In the previous paper, it was proved that hydrogen chloride and zinc chloride were effective catalysts for the improvement of the hygroscopicity and the dimensional stability of woods by the formaldehyde treatment.

The purpose of this study was to ascertain the effects of reaction temperature and period of the formaldehyde treatment in the presence of zinc chloride catalyst on the hygroscopicity and the dimensional stability of the treated wood.

The specimens were made on cross section of Hinoki (Japanese cypress, *C. obtusa* S. et Z.) and Birch (*B. nikoensis* koidz). The section was of the same dimension described in Part 1 of this series.

The experiments were carried out in the following order : 1) pretreatment of

註\* 本実験中に stamm<sup>3)</sup> の塩化亜鉛を触媒とする木材のホルムアルデヒド処理に関する研究報告に接したが、それによれば、1.85%の塩化亜鉛を含有する Red wood のホルムアルデヒド処理において、反応温度 120°C の場合でも、反応時間10時間では、処理材の A.E. の値は、なお上昇の傾向にあり、反応時間25時間ではほぼ一定の値 (A.E. 80%) に達することを報告している。

specimens with catalyst, 2) formaldehyde treatment at various temperature for 10 hours, 3) formaldehyde treatment for 1~20 hours at constant temperature (95°C), 4) measurements of hygroscopicity, anisotropy and dimensional stability of treated specimen.

In the experiment 1), i.e. pretreatment with zinc chloride, the specimens were soaked in 2% zinc chloride solution for 14 days at 15°C, then dried in air, and conditioned in 65% relative humidity at 15°C for 40 days.

The experiment 2), 3) and 4) were carried out by the same method and apparatus as detailed in the previous paper (Part 11 of this series).

The detailed results of these experiments were presented in Tables 1, 11 and Figs. 1 to 4.

Experimental results are summarized as follows.

(1) The A. E. and hygroscopicity of the treated sample resulting from the formaldehyde treatment at 65~115°C for 10 hours were plotted against the reaction temperature in Figs. 1, 2 and 3 respectively. Linear relationships were obtained between A.E. and the reaction temperature up to 115°C, and it is seen that the higher A.E. value was obtained at higher reaction temperature. These facts are different from the one obtained in the case of hydrogen chloride catalyst in which the value of A.E. reached maximum at about 70°C. A final value of about 60% A.E. obtained in this study was considerably lower than that obtained in the case of hydrogen chloride.

(2) The A.E. and hygroscopicity of the treated specimen at constant temperature, 95°C, were plotted in fig. 4 against the reaction period. As shown in Fig. 4, the degree of A.E. were increased up to 45% at 10 hours, and thereafter the reaction slowed down. These facts are also different from the one obtained in the case of hydrogen chloride.

It is suggested from these results in the formaldehyde treatment of wood in the presence of zinc chloride that catalyst the higher reaction temperature and longer reaction period are necessary to obtain the comparable dimensional stabilization of wood to hydrogen chloride catalyst.

#### Literature cited

- 1) T. Goto, M. Araki, S. Kadita, R. Goto : Wood Research No. 20, 1 (1958).
- 2) T. Goto, M. Araki, S. Kadita, R. Goto : *ibid*, No. 20, 22 (1958).
- 3) A. J. Stamm ; TAPPI, 42, 39 (1959).